

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 035 141 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
13.09.2000 Patentblatt 2000/37

(51) Int. Cl.⁷: **C08F 220/12**, G03C 1/95

(21) Anmeldenummer: **00103464.4**

(22) Anmeldetag: **29.02.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **12.03.1999 DE 19911061**

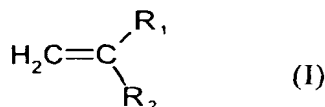
(71) Anmelder:
**Bayer Aktiengesellschaft
51368 Leverkusen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Podszun, Wolfgang, Dr.
51061 Köln (DE)**
• **Karlou-Eyrisch, Kamelia, Dr.
40883 Ratingen (DE)**
• **Harrison, David Bryan, Dr.
51373 Leverkusen (DE)**

(54) Perlpolymerisate mit enger Teilchengrößenverteilung

(57) Perlpolymerisate mit einer mittleren Teilchengröße von größer als 10 und kleiner gleich 50 µm und einer Teilchengrößenverteilung ausgedrückt durch das Verhältnis des 90%-Wertes (Ø (90)) und des 10%-Wertes (Ø (10)) der Volumenverteilung von kleiner 2,0, aufgebaut aus

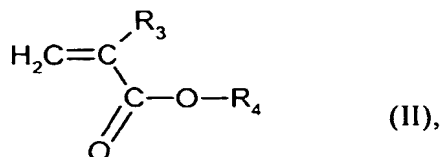
a) 50 bis 97,5 Gew.-% wenigstens eines Monomeren der Formel (I)



worin

R₁ Wasserstoff oder Methyl und
R₂ Phenyl oder -COOCH₃ bedeuten,

b) 2 bis 49,5 Gew.-% wenigstens eines Monomeren der Formel (II)

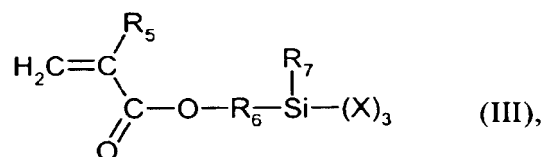


worin

EP 1 035 141 A1

- R₃ Wasserstoff oder Methyl bedeutet und
 R₄ Für einen Rest mit 2 bis 20 C-Atomen steht,

c) 0,5 bis 40 Gew.-% eines Monomeren der Formel (III)



worin

- R₅ Wasserstoff oder Methyl bedeutet,
 R₆ für einen zweiwertigen Rest mit 2 bis 8 C-Atomen steht,
 R₇ ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet
 und
 X für eine hydrolysierbare Gruppe steht,

jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Perlpolymerisates.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft vernetzte Perlpolymerisate mit einer mittleren Teilchengröße von größer als 10 und kleiner gleich 50 μm und enger Teilchengrößenverteilung, ein Verfahren zu deren Herstellung, deren Verwendung zur Herstellung flächiger Substrate, besagte flächige Substrate sowie deren Verwendung als Aufzeichnungsmaterial für den Ink-Jet-Druck.

[0002] Kugelförmige Polymerisate mit einer mittleren Teilchengröße von 1 bis 50 μm werden vielfältig angewendet, z.B. als Abstandhalter für Filmmaterialien, als Träger für Katalysatoren oder biologisch aktive Substanzen, als Eichsubstanzen für Lichtstreuungsmessungen oder als Ausgangsmaterialien für Chromatographieharze und Ionenaustauscher. Im allgemeinen werden hierfür Polymerisate mit möglichst einheitlicher Teilchengröße gewünscht (im folgenden "monodispers" genannt).

[0003] Mit Perlpolymerisaten ausgestattete Aufzeichnungsträger für den Ink-Jet-Druck sind beispielsweise aus US-A-5.714.425 bekannt.

[0004] Homopolymerisate wie z.B. Polymethylmethacrylat lassen sich als Perlpolymerisate mit Teilchengrößen von 0,5 bis 10 μm durch Dispersionspolymerisation erzeugen. Ein geeignetes Verfahren wird beispielsweise in EP-A 610 522 beschrieben. Bei der Dispersionspolymerisation wird ein Lösungsmittel, in dem die verwendeten Monomere löslich, das gebildete Polymerisat aber unlöslich ist, eingesetzt. Die Dispersionspolymerisation liefert in der Regel hohe Ausbeuten an kugelförmiger Perlpolymerisate mit enger Teilchengrößenverteilung. Es hat sich allerdings gezeigt, daß es schwierig ist, größere Teilchen, insbesondere Teilchen mit einem Durchmesser von mehr als 7,5 μm durch Dispersionspolymerisation zu erzeugen. Ein weiteres Kennzeichen ist, daß die Teilchengrößenverteilung mit steigender Teilchengröße deutlich breiter wird. Aus EP-A 610 522 geht hervor, daß die Dispersionspolymerisation von Methylmethacrylat mit Styrol als Comonomer zu kleineren Perlen mit deutlich breiterer Teilchengrößenverteilung führt als die Homopolymerisation von Methylmethacrylat.

[0005] Gemäß US-A 4.614.708 konnten kugelförmige Copolymerisate aus Methylmethacrylat und anderen Methacrylatestern nur bis zu einer Teilchengröße von 5 μm durch Dispersionspolymerisation hergestellt werden.

[0006] In der EP-A 417539 bzw. US-A-5.646.210 werden ebenfalls Perlpolymerisate allerdings mit einer Teilchengröße von kleiner als 10 μm beschrieben, die mit Si-O-Si-Gruppen vernetzt sind.

[0007] Perlpolymerisate mit einer Teilchengröße von ca. 10 bis 200 μm können durch Suspensionspolymerisation erhalten werden. Unter dem Begriff Suspensionspolymerisation wird ein Verfahren verstanden, bei dem ein Monomer oder ein monomerhaltiges Gemisch, das einen im Monomeren löslichen Initiator enthält, in einer mit dem Monomeren im wesentlichen nicht mischbaren Phase, die ein Dispergiermittel enthält, in Form von Tröpfchen, gegebenenfalls im Gemisch mit kleinen, festen Partikeln, zerteilt und durch Temperaturerhöhung unter Rühren ausgehärtet wird. Weitere Einzelheiten der Suspensionspolymerisation werden beispielsweise in H. Greens "Polymerization Processes", in: Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd. A21, 5. Aufl. (B. Elvers, S. Hawkins, G. Schulz, Hrsg.), VCH, Weinheim 1992, S. 363-373 beschrieben.

[0008] Ein Nachteil der Suspensionspolymerisation ist die breite Teilchengrößenverteilung der erzeugten Perlpolymerisate. Dieses ist insbesondere bei der Verwendung als Abstandhalter sehr nachteilig.

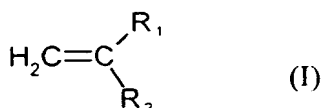
[0009] Für viele Anwendungen werden darüber hinaus Perlpolymerisate mit guter Temperatur- und guter Lösemitelbeständigkeit gewünscht. Diese Eigenschaften sind beispielsweise dann von großer Bedeutung, wenn die Perlpolymerisate als Abstandhalter bei erhöhter Temperatur oder in Anwesenheit von Lösungsmittel auf ein Substrat aufgebracht werden sollen. Übliche Polymethylmethacrylat-Perlpolymerisate oder Polystyrol-Perlpolymerisate versagen unter diesen Bedingungen.

[0010] Nach den Methoden des Standes der Technik sind temperatur- und lösungsmittelstabile Perlpolymerisate mit einer mittleren Teilchengröße von größer 10 bis 50 μm und enger Teilchengrößenverteilung nicht zugänglich. Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, solche Perlpolymerisate bereitzustellen.

[0011] Unter Perlpolymerisat wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein kugelförmiges Polymerisat verstanden.

[0012] Gegenstand der Erfindung sind nun Perlpolymerisate mit einer mittleren Teilchengröße von größer als 10 und kleiner gleich 50 μm und einer Teilchengrößenverteilung ausgedrückt durch das Verhältnis des 90%-Wertes (\emptyset (90)) und des 10%-Wertes (\emptyset (10)) der Volumenverteilung von kleiner 2,0, aufgebaut aus

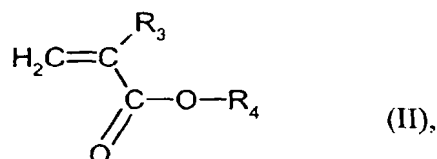
a) 50 bis 97,5, vorzugsweise 55 bis 90, insbesondere 60 bis 85 Gew.-% wenigstens eines Monomeren der Formel (I)



worin

R_1 Wasserstoff oder Methyl und
 R_2 Phenyl oder $-\text{COOCH}_3$ bedeuten,

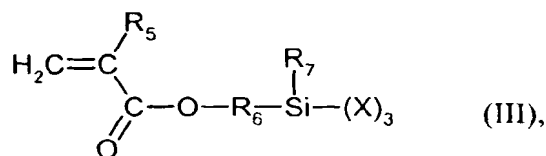
b) 2 bis 49,5, vorzugsweise 5 bis 40, insbesondere 10 bis 30 Gew.-% wenigstens eines Monomeren der Formel (II)



worin

R_3 Wasserstoff oder Methyl bedeutet und
 R_4 für einen Rest mit 2 bis 20 C-Atomen steht, und

c) 0,5 bis 40, vorzugsweise 1 bis 20, insbesondere 2 bis 10 Gew.-% eines Monomeren der Formel (III)



worin

R_5 Wasserstoff oder Methyl bedeutet,
 R_6 für einen zweiwertigen Rest mit 2 bis 8 C-Atomen steht,
 R_7 ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet
 und
 X für eine hydrolysierbare Gruppe steht,

jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Perlpolymerisates.

[0013] Zur Bestimmung der mittleren Teilchengröße ($\bar{\phi}$) und der Teilchengrößenverteilung wird die Bildanalyse angewendet. Als Maß für die Breite der Teilchengrößenverteilung der erzeugten kugelförmigen Vinylcopolymerisate wird das Verhältnis aus dem 90%-Wert ($\bar{\phi}(90)$) und dem 10%-Wert ($\bar{\phi}(10)$) der Volumenverteilung gebildet. Enge Teil-

ehengrößenverteilung im Sinne der Erfindung bedeutet $\bar{\phi}(90)/\bar{\phi}(10) \leq 2,0$, bevorzugt $\bar{\phi}(90)/\bar{\phi}(10) \leq 1,5$.
[0014] Der 90%-Wert ($\bar{\phi}(90)$) ist so definiert, daß 90 Vol-% der Teilchen einen kleineren Durchmesser als diesen Wert aufweisen. Entsprechend gilt für den 10 %-Wert ($\bar{\phi}(10)$), daß 10 Vol-% der Teilchen einen kleineren Durchmesser als diesen aufweisen.

[0015] Die Monomere der Formel I sind Methylmethacrylat, Methylacrylat, Styrol und α -Methylstyrol. Bevorzugt sind Methylmethacrylat und Styrol. Die Monomere der Formel (I) können allein oder als Mischungen eingesetzt werden.

[0016] In den Monomeren der Formel (II) bedeutet R_4 vorzugsweise einen aliphatischen, insbesondere verzweigt oder unverzweigt, oder cycloaliphatischen Rest. R_4 kann auch durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen sein. Es können ein oder mehrere Monomere der Formel (II) eingesetzt werden.

[0017] Als Beispiele für Monomere der Formel II seien genannt: Ethylmethacrylat, n-Propylmethacrylat, iso-Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, n-Hexylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, n-Octylmethacrylat, n-Decylmethacrylat, Stearylmethacrylat, Methoxyethylmethacrylat, Methoxybutylmethacrylat, iso-Bornylmethacrylat und Triethylenglycolmonomethacrylat. Bevorzugt sind Ethylmethacrylat, n-Propylmethacrylat, iso-Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat und iso-Butylmethacrylat.

[0018] R_6 in Formel III bedeutet vorzugsweise einen C_2 - bis C_8 -Alkylrest, der ebenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen sein kann.

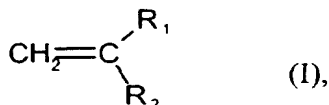
[0019] Die hydrolysierbare Gruppe X ist eine Gruppe, die mit Wasser unter Freisetzung von H X eine OH-Gruppe bildet. X steht vorzugsweise für Halogen, insbesondere Chlor, Alkoxy, insbesondere C_1 - C_4 -Alkoxy, wie Methoxy und Ethoxy sowie Carboxylat, insbesondere Acetat.

[0020] Beispiele für die Verbindungen nach Formel (III) sind: γ -Methacryloxypropyl-trimethoxysilan, γ -Methacryloxypropyl-triethoxysilan, γ -Methacryloxypropyl-methyldimethoxysilan, γ -Methacryloxypropyl-methyldiethoxysilan, γ -Acryloxypropyl-trimethoxysilan, γ -Acryloxypropyl-triethoxysilan, γ -Acryloxypropyl-methyl-dimethoxysilan, γ -Acryloxypropyl-methyl-diethoxysilan.

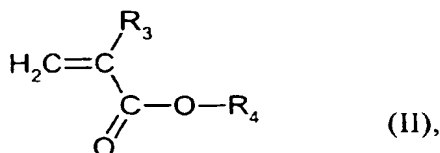
[0021] Die erfindungsgemäßen Perlpolymerisate weisen eine Teilchengrößenverteilung, ausgedrückt durch den Quotienten aus dem 90 %-Wert und dem 10 %-Wert von kleiner gleich 2,0, insbesondere kleiner gleich 1,5 auf.

[0022] Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Perlpolymerisate, bei dem ein Monomeregemisch enthaltend

a) 50 bis 97,5, vorzugsweise 55 bis 90, insbesondere 60 bis 85 Gew.-% wenigstens eines Monomeren der Formel (I)

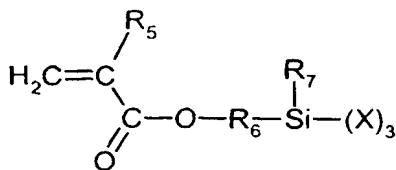


b) 2 bis 49,5, vorzugsweise 5 bis 40, insbesondere 10 bis 30 Gew.-% wenigstens eines Monomeren der Formel (II)



und

c) 0,5 bis 40, vorzugsweise 1 bis 20, insbesondere 2 bis 10 Gew.-% wenigstens eines Monomeren der Formel (III)



(III),

jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Perlpolymerisates,
wobei die Reste R₁ bis R₇ und X die oben angegebenen Bedeutungen haben,
durch Dispersionspolymerisation unter Verwendung eines Initiators polymerisiert wird.

[0023] Vorzugsweise ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß die Monomeren der Formeln I bis III in einem organischen oder wäßrig-organischen Lösungsmittel in Gegenwart wenigstens eines Dispergiermittels und eines Initiators polymerisiert werden und im Falle, daß man in einem organischen Lösungsmittel polymerisiert, im Anschluß daran das Polymerisat mit Wasser noch versetzt wird.

[0024] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Vinylcopolymerisaten werden die oben genannten Monomeren vorzugsweise in einem Lösungsmittel unter Verwendung eines Initiators polymerisiert.

[0025] Das Lösungsmittel besteht vorzugsweise überwiegend aus nichtwäßrigen Lösungsmitteln, wie Dioxan, Aceton, Acetonitril, Dimethylformamid und Alkoholen. Bevorzugt sind niedere Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol und tert.-Butanol. Gut geeignet sind auch Mischungen verschiedener Lösungsmittel, insbesondere Mischungen verschiedener Alkohole. Die Alkohole können auch bis zu 50 Gew.% Wasser, bevorzugt bis zu 25 Gew.% Wasser enthalten. Bei Verwendung von Lösungsmittelgemischen können auch unpolare Lösungsmittel, insbesondere Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Heptan und Toluol in Anteilen bis zu 50 Gew.% mitverwendet werden.

[0026] Das Verhältnis von Monomer zu Lösungsmittel beträgt vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 20, insbesondere 1 : 3 bis 1 : 10.

[0027] Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise in Anwesenheit eines hochmolekularen Dispergiermittels durchgeführt.

[0028] Als hochmolekulare Dispergiermittel sind im verwendeten Lösungsmittel lösliche natürliche und synthetische makromolekulare Verbindungen geeignet, insbesondere solche mit einem als Gewichtsmittel bestimmten mittleren Molekulargewicht von 5 000 bis 500 000, vorzugsweise von 10 000 bis 100 000 g/mol. Beispiele sind Cellulosederivate, wie Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Polyvinylacetat, teilverseiftes Polyvinylacetat, Polyvinylpyrrolidon, Copolymerisate aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, sowie Copolymerisate aus Styrol und Maleinsäureanhydrid. Polyvinylpyrrolidon ist bevorzugt. Der Gehalt an hochmolekularem Dispergiermittel beträgt vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.%, insbesondere 0,2 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Lösungsmittel.

[0029] Zusätzlich zu den Dispergiermitteln können auch ionische und nicht ionische Tenside eingesetzt werden. Geeignete Tenside sind z.B. Sulfobernsteinsäure-Natriumsalz, Methyltricaprylammoniumchlorid oder ethoxylierte Nonylphenole. Bevorzugt werden ethoxylierte Nonylphenole mit 4 bis 20 Ethylenoxideinheiten. Die Tenside können in Mengen von 0,1 bis 2 Gew.% bezogen auf das Lösungsmittel verwendet werden.

[0030] Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Initiatoren sind Verbindungen, die bei Temperaturerhöhung freie Radikale bilden. Beispielhaft seien genannt: Peroxyverbindungen wie Dibenzoylperoxid, Dilaurylperoxid, Bis-(p-chlorbenzoyl)peroxid, Dicyclohexylperoxydicarbonat und tert.-Amylperoxy-2-ethylhexan, des weiteren Azoverbindungen wie 2,2'-Azobis(isobutyronitril) und 2,2'-Azobis(2-methylisobutyronitril). Sofern das Lösungsmittel einen Wasseranteil enthält, ist auch Natrium- oder Kaliumperoxydisulfat als Initiator geeignet.

[0031] Gut als Initiatoren geeignet sind auch aliphatische Peroxyester. Beispiele hierfür sind tert.-Butylperoxyacetat, tert.-Butylperoxyisobutyrat, tert.-Butylperoxypivalat, tert.-Butylperoxyoctoat, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxyneodecanoat, tert.-Amylperoxypivalat, tert.-Amylperoxyoctoat, tert.-Amylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Amylperoxyneodecanoat, 2,5-Bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexan, 2,5-Dipivaloyl-2,5-dimethylhexan, 2,5-Bis(2-neodecanoylperoxy)-2,5-dimethylhexan, Di-tert.-butylperoxyazelat und Di-tert.-amylperoxyazelat.

[0032] Die Initiatoren werden im allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 6,0 Gew.%, vorzugsweise 0,2 bis 4,0 Gew.%, bezogen auf das Monomergemisch, angewendet.

[0033] Die Polymerisationstemperatur richtet sich im allgemeinen nach der Zerfallstemperatur des Initiators, sowie nach der Siedetemperatur des Lösungsmittels und liegt typischerweise im Bereich von 50 bis 150°C, vorzugsweise 60

bis 120°C. Es ist vorteilhaft, bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels unter ständigem Rühren mit einem Gitterrührer zu polymerisieren. Es werden vorzugsweise niedrige Rührgeschwindigkeiten angewendet. Bei 4 Liter-Laborreaktoren beträgt die Rührgeschwindigkeit eines Gitterrührers beispielsweise 100 bis 250 U/min, bevorzugt 100 U/min.

[0034] Die Polymerisationszeit beträgt im allgemeinen mehrere Stunden, z.B. 2 bis 30 Stunden.

[0035] Die in die erfindungsgemäßen Vinylcopolymerisate zunächst einpolymerisierten Silanmonomereinheiten werden im Verlaufe der weiteren Herstellung so umgewandelt, daß die hydrolysierbaren Gruppen zumindest teilweise durch die Hydrolysereaktion abgespalten werden und die entstehenden Si-OH-Gruppen durch die Kondensationsreaktion der Si-OH-Gruppe zu Si-O-Si-Brücken umgewandelt werden.

[0036] Nach der Beendigung der Polymerisation kann das erhaltene Perlpolymerisat mit saurem oder alkalischem Wasser behandelt werden, um die Vernetzung in der oben beschriebenen Weise über Si-OH-Gruppen und deren Kondensation zu Si-O-Si-Gruppen zu bewirken bzw. zu vervollständigen. Hierzu kann saures oder alkalisches Wasser zum Polymerisationsansatz gegeben werden und nach erfolgter Vernetzung das Vinylcopolymerisat durch Filtration oder besonders vorteilhaft durch Sedimentation mit Hilfe einer Zentrifuge oder eines Dekanters gewonnen und gewaschen werden. Da das Vinylcopolymerisat im Verlaufe der Polymerisation aus dem polaren, nichtwäßrigen Polymerisationsmedium ausfällt, kann es jedoch auch in einer anderen Verfahrensvariante zunächst durch Filtration das Polymerisat gewonnen werden, wobei das Polymerisationsmedium rezykliert werden kann, woraufhin in einem getrennten zweiten Schritt das abfiltrierte Polymerisat mit saurem oder alkalischem Wasser zur Vernetzung behandelt wird.

[0037] Saures bzw. alkalisches Wasser sind hierbei wäßrige Säuren oder Laugen, beispielsweise wäßrige Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure oder Phosphorsäure, wäßrige Natronlauge oder Kalilauge. Das saure bzw. alkalische Wasser wird vorzugsweise in einer solchen Menge zum Polymerisationsansatz oder zum abfiltrierten Polymerisat gegeben, daß der Polymerisationsansatz bzw. die Aufschlämmung des abfiltrierten Polymerisats in diesem Wasser einen pH-Wert von -1 bis 3, bevorzugt 0 bis 2, bzw. von 11 bis 14, bevorzugt von 12 bis 13 hat. In bevorzugter Weise wird eine saure Hydrolyse und Vernetzung vorgenommen. Die Menge des sauren bzw. alkalischen Wassers ist außer der Einstellung des genannten pH-Wertes nicht kritisch, da die zur mindestens teilweisen Hydrolyse und Vernetzung erforderliche geringe Menge Wasser stets ausreichend vorhanden ist. Bei der Variante der Zugabe von saurem bzw. alkalischem Wasser zum Polymerisationsansatz hat sich ein Verhältnis von bis zu 10 Gew.% saurem bzw. alkalischem Wasser, bezogen auf den Polymerisationsansatz, bewährt. Die Hydrolyse und Vernetzung können bei einer Temperatur von 0 bis 50°C, bevorzugt bei der Raumtemperatur, erfolgen.

[0038] Als Reaktionszeit wird, hauptsächlich abhängig von der Ansatzmenge, eine Zeit von 15 Minuten bis zu einigen Stunden angesetzt.

[0039] Bei der Verwendung eines wasserhaltigen polaren Mediums und Persulfat als Initiator findet die Vernetzungsreaktion beispielsweise in situ statt, so daß ein separater Vernetzungsschritt durch Zugabe von wäßriger Säure oder Lauge nicht notwendig ist.

[0040] Die Vernetzungsreaktion und der letztendlich erhaltene Vernetzungsgrad können analytisch in einfacher Weise durch die Bestimmung der Löslichkeit in einem guten Lösungsmittel, beispielsweise Tetrahydrofuran/Essigsäureethylester oder Dimethylformamid, verfolgt bzw. kontrolliert werden. Die Polymerisate besitzen einen Gelgehalt, gemessen in Tetrahydrofuran bei 25°C, von 90% und mehr. Die Form, Größe und Teilchendurchmesser-Verteilung des Perlpolymerisats werden bei der Vernetzungsreaktion nicht verändert.

[0041] Die erfindungsgemäß erhaltenen vernetzten Perlpolymerisate besitzen im Gegensatz zu den herkömmlichen unvernetzten Perlpolymerisaten wesentlich höhere Temperatur- und Lösungsmittelbeständigkeit. Die Temperaturbeständigkeit der erfindungsgemäßen vernetzten Perlpolymerisate ist dadurch gekennzeichnet, daß deren Form selbst nach mehrstündigem Erhitzen bei 250°C unverändert bleibt.

[0042] Die erfindungsgemäße Perlpolymere sind in Lösungsmitteln, wie z.B. Aceton, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Methylethylketon, Acetonitril, unlöslich.

[0043] Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Perlpolymerisate zum Auftragen auf ein flächiges Substrat.

[0044] Als flächige Substrate sind vorzugsweise zu nennen: Folien aus Kunststoff wie Polyester, Polycarbonat, Celluloseester, Polyvinylacetat, insbesondere Polyethylenterephthalat (PET), vorzugsweise solche zur Verwendung für Overhead-Projektoren.

[0045] Weitere geeignete Substrate sind unbeschichtete und insbesondere beschichtete Papiere auf Cellulose- oder Polyethylenbasis.

[0046] Die erfindungsgemäßen Perlpolymerisate werden vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 2, insbesondere von 0,05 bis 1 g/m² auf das flächige Substrat aufgetragen.

[0047] Die Auftragung kann beispielsweise mittels einer binderhaltigen Beschichtungsmasse, die die erfindungsgemäßen Perlpolymerisate enthält, erfolgen. Als Binder sind Polymerlatices, beispielsweise Styrol-butadienlatices oder Acrylatlatices zu nennen. Besonders gut geeignet sind hydrophile Binder wie Gelatine, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon und Celluloseester. Sofern gewünscht, kann die aufgetragene Beschichtung durch eine Nachbehandlung gehärtet werden. Zur Härtung von Gelatineschichten eignet sich besonders Formaldehyd und Glutaraldehyd,

Beschichtungen aus Polyvinylalkohol können mit Hilfe von Diisocyanaten gehärtet werden. Die Menge an Bindemittel kann beispielsweise 1 bis 50 g/m², vorzugsweise 5 bis 30 g/m² betragen.

[0048] Die Auftragung der Beschichtungsmasse erfolgt aus vorzugsweise wäßriger Lösung oder Dispersion mit anschließender Trocknung. Als Beschichtungstechniken kommen alle, bekannten Beschichtungsverfahren in Frage, insbesondere Gießen, Rakeln, Sprühen und Tauchen.

[0049] Die Erfindung betrifft weiterhin flächige Substrate mit den erfindungsgemäßen Perlpolymerisaten auf ihrer Oberfläche.

[0050] Die erfindungsgemäßen flächigen Substrate, insbesondere Kunststoff-Folien und beschichteten Papiere weisen insbesondere als Aufzeichnungsmaterial im Ink-Jet-Druck besonders hohe Wischechtheiten der hergestellten Images auf.

[0051] Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen flächigen Substrate als Aufzeichnungsmaterial für den Ink-Jet-Druck.

Beispiele

Beispiele 1-5

[0052] In einem mit einem Gitterrührer ausgerüsteten 4 L-Reaktor wurden 2 400 g Methanol, 180 g Polyvinylpyrrolidon (PVP) und 300 g Monomergemisch bestehend aus Methylmethacrylat, einem Monomer der Formel II (Tabelle 1) und einem Monomer der Formel III (Trimethoxysilylpropyloxymethacrylat) zu einer homogenen Lösung gemischt. Unter Stickstoff wurde diese Lösung innerhalb einer Stunde bei einer Rührgeschwindigkeit von 100 U/min auf 55°C aufgeheizt und mit 3 g 2,2'-Azobis(isobutyronitril) gelöst in 117 g Methanol versetzt. Die Polymerisationsmischung wurde weitere 20 Stunden bei 55°C und 100 U/min gerührt. Anschließend wurde die fertige Polymerdispersion auf Raumtemperatur abgekühlt und innerhalb von 30 Minuten wurden 200 g 1n-HCl dazugetropft. Die saure Reaktionsmischung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt und das Perlpolymerisat wurde durch Sedimentation isoliert. Die Perlpolymerisate wurden mit Methanol und Wasser gewaschen und bei 70°C im Trockenschrank getrocknet.

[0053] Die Teilchengrößen der erhaltenen Perlpolymerisate sind in der Tabelle 1 aufgeführt. Der unlösliche Anteil der Perlpolymerisate wurde folgendermaßen ermittelt:

[0054] Es wurde 2 g des jeweiligen vernetzten Perlpolymerisats, das bereits mit Ethanol bzw. Methanol und Wasser gewaschen und getrocknet wurde, mit 10 mL THF versetzt und bei Raumtemperatur 10 Stunden gerührt wurde. Anschließend wurde das Polymerisat abfiltriert und zurückgewogen. Der unlösliche Anteil ergab sich aus dem Verhältnis des zurückgewogenen zum eingesetzten Polymerisats.

[0055] Perlpolymerisate mit einem hohen unlöslichen Anteil sind hochvernetzt. Sie sind temperaturstabil und lösemittelbeständig.

Tabelle 1

vernetzte Methylmethacrylat-Copolymerisate als Beispiele						
Beispiel	1	2	3	4	5	6
Monomer I	MMA	MMA	MMA	MMA	MMA	MMA
Monomer I [g]	210	165	240	260	216	250
Monomer II	EtMA	n-BuMA	n-BuMA	n-BuMA	EtMA	EtHexMA
Monomer II [g]	90	120	60	40	90	30
Monomer III	Si A174	Si A174	Si A174	Si A174	Si A174	Si A174
Monomer III [g]	15	15	15	15	9	20
\bar{D} [μm]	21,62	41,90	28,71	16,29	16,21	16,01
$\bar{D}_{(10)}$ [μm]	18,20	31,73	21,84	14,40	14,20	13,40
$\bar{D}_{(90)}$ [μm]	27,26	60,29	35,28	17,56	19,37	16,75
$\bar{D}_{(90)}/\bar{D}_{(10)}$	1,40	1,9	1,6	1,21	1,36	1,25
Unlöslicher Anteil [%]	96,7	97,3	95,3	88	93	94

MMA = Methylmethacrylat;

EtMA = Ethylmethacrylat;

n-BuMA = n-Butylmethacrylat;

Si A174 = Trimethoxysilylpropyloxymethacrylat

EtHexMA = Ethylhexylmethacrylat

Beispiele 6-7

[0056] Die Polymerisationen, Vernetzung und Aufarbeitungen wurden in gleicher Weise wie in Beispielen 1-5 durchgeführt. In einem mit einem Gitterrührer ausgerüsteten 4 L-Reaktor wurden 2 500 g Ethanol, 54 g Polyvinylpyrrolidon (PVP) und 300 g Monomergemisch bestehend aus Styrol, einem Monomer der Formel II (Tabelle 1) und einem Monomer der Formel III (Trimethoxysilylpropyloxymethacrylat) zu einer homogenen Lösung gemischt. Unter Stickstoff wurde diese Lösung innerhalb einer Stunde bei einer Rührgeschwindigkeit von 100 U/min auf 70°C aufgeheizt und mit 3,75 g 2,2'-Azobis(isobutyronitril) gelöst in 75 g Methanol versetzt. Die Polymerisationsmischung wurde weitere 15 Stunden bei 70°C und 100 U/min gerührt. Anschließend wurde die fertige Polymerdispersion auf Raumtemperatur abgekühlt und innerhalb von 30 Minuten wurden 200 g 1n-HCl dazugetropft. Die saure Reaktionsmischung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt und das Perlpolymerisat wurde durch Sedimentation isoliert. Die Perlpolymerisate wurden mit Ethanol und Wasser gewaschen und bei 70°C im Trockenschrank getrocknet.

[0057] Die eingesetzten Monomergemische und die Teilchengrößen der Perlpolymerisate sind in Tabelle 2 aufgelistet. Der unlöslicher Anteil der Perlpolymerisaten wurde entsprechend der in den Beispielen 1-5 beschriebenen Arbeitsweise ermittelt.

Tabelle 2 Vernetzte Styrol-Copolymerisate

Bei- spiel	Mono- mer I	Mono- mer I [g]	Mono- mer II	Mono- mer II [g]	Mono- mer III	Mono- mer III [g]	Ø [µm]	Ø ₍₁₀₎ [µm]	Ø ₍₉₀₎ [µm]	Ø ₍₉₀₎ Ø ₍₁₀₎	Unlös- licher Anteil [%]
7)	Styrol	247,5	EtMA	37,5	SiA174	15	12,01	11,06	12,86	1,16	90
8)	Styrol	247,5	BuMA	37,5	SiA174	15	14,02	11,39	17,15	1,5	91,3

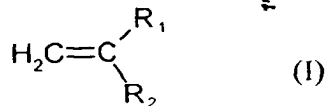
EtMA = Ethylmethacrylat; n-BuMA = n-Butylmethacrylat;

StMA = Stearylmetacrylat; Si A174 = Trimethoxysilylpropyloxymethacrylat

Patentansprüche

1. Perlpolymerisate mit einer mittleren Teilchengröße von größer als 10 und kleiner gleich 50 µm und einer Teilchengrößenverteilung ausgedrückt durch das Verhältnis des 90%-Wertes (Ø (90)) und des 10%-Wertes (Ø (10)) der Volumenverteilung von kleiner 2,0, aufgebaut aus

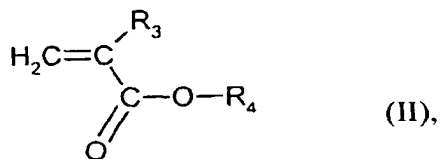
a) 50 bis 97,5, vorzugsweise 55 bis 90 Gew.-% wenigstens eines Monomeren der Formel (I)



worin

R₁ Wasserstoff oder Methyl und
R₂ Phenyl oder -COOCH₃ bedeuten,

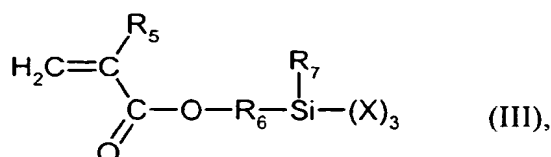
b) 2 bis 49,5, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% wenigstens eines Monomeren der Formel (II)



worin

R₃ Wasserstoff oder Methyl bedeutet und
R₄ für einen Rest mit 2 bis 20 C-Atomen steht, und

c) 0,5 bis 40, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% eines Monomeren der Formel (III)



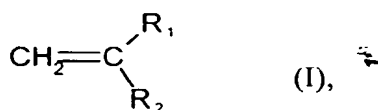
worin

- R_5 Wasserstoff oder Methyl bedeutet,
 R_6 für einen zweiwertigen Rest mit 2 bis 8 C-Atomen steht,
 R_7 ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet
 und
 X für eine hydrolysierbare Gruppe steht,

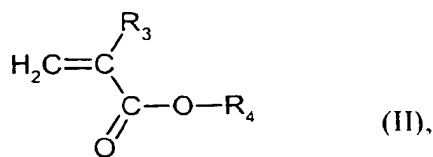
jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Perlpolymerisates.

2. Perlpolymerisate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomere der Formel (I) Methylmethacrylat, Methylacrylat, Styrol und α -Methylstyrol in Frage kommen.
3. Perlpolymerisate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomere der Formel (II) in Frage kommen: Ethylmethacrylat, n-Propylmethacrylat, iso-Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, n-Hexylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, n-Octylmethacrylat, n-Decylmethacrylat, Stearylmethacrylat, Methoxyethylmethacrylat, Methoxybutylmethacrylat, iso-Bornylmethacrylat und Triethylenglycolmonomethacrylat; bevorzugt sind Ethylmethacrylat, n-Propylmethacrylat, iso-Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat und iso-Butylmethacrylat.
4. Perlpolymerisate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomere der Formel (III) in Frage kommen: γ -Methacryloxypropyl-trimethoxysilan, γ -Methacryloxypropyl-triethoxysilan, γ -Methacryloxypropylmethyl-dimethoxysilan, γ -Methacryloxypropyl-methyldiethoxysilan, γ -Acryloxypropyl-trimethoxysilan, γ -Acryloxypropyl-triethoxysilan, γ -Acryloxypropyl-methyl-dimethoxysilan, γ -Acryloxypropyl-methyl-diethoxysilan.
5. Verfahren zur Herstellung der Perlpolymerisate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Monomeregemisch enthaltend

a) 50 bis 97,5, vorzugsweise 55 bis 90 Gew.-% wenigstens eines Monomeren der Formel (I)

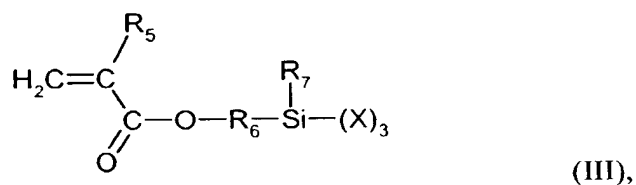


b) 2 bis 49,5, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% wenigstens eines Monomeren der Formel (II)



und

c) 0,5 bis 40, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% wenigstens eines Monomeren der Formel (III)



jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Vinylcopolymerisates,
wobei die Reste R_1 bis R_7 und X die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,
durch Dispersionspolymerisation unter Verwendung eines Initiators polymerisiert.

6. Verwendung der Perlpolymerisate gemäß Anspruch 1 zum Auftragen auf ein flächiges Substrat.
7. Flächige Substrate, die Perlpolymerisate gemäß Anspruch 1 auf ihrer Oberfläche tragen.
8. Verwendung der flächigen Substrate gemäß Anspruch 7 als Aufzeichnungsmaterial für den Ink-Jet-Druck.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 10 3464

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D,A	EP 0 417 539 A (BAYER) 20. März 1991 (1991-03-20)		C08F220/12 G03C1/95
D,A	EP 0 698 625 A (AGFA-GEVAERT) 28. Februar 1996 (1996-02-28)		
A	DE 197 57 494 A (BASF) 23. Juli 1998 (1998-07-23)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C08F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abchlußdatum der Recherche 27. Juni 2000	Prüfer Cauwenberg, C
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 10 3464

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

27-06-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 417539 A	20-03-1991	DE 3930141 A	21-03-1991
		DE 59009740 D	09-11-1995
		JP 2986189 B	06-12-1999
		JP 3106914 A	07-05-1991
		US 5045395 A	03-09-1991
EP 698625 A	28-02-1996	DE 69414705 D	24-12-1998
		DE 69414705 T	10-06-1999
		JP 8067727 A	12-03-1996
		US 5646210 A	08-07-1997
		US 5716771 A	10-02-1998
		US 5882783 A	16-03-1999
DE 19757494 A	23-07-1998	KEINE	

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

(19)



European Patent Office

(11)

EP 1 035 141 A1

(12)

EUROPEAN PATENT APPLICATION

(43) Publication Date:

September 13, 2000, Patent Bulletin 2000/37

(51) Int. Cl.⁷: C08F 220/12, G03C 1/95

(21) Application Number: 00103464.4

(22) Filing Date: February 29, 2000

(84) Designated Contracting States:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE
IT LI LU MC NL PT SE

Designated Extension States:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priority: March 12, 1999, Germany, 19911061

(71) Applicant:

Bayer AG

51368 Leverkusen, Germany

(72) Inventors:

· Dr. Wolfgang Podszun

51061 Cologne, Germany

· Dr. Kamelia Karlou-Eyrisch

40883 Ratingen, Germany

· Dr. David Bryan Harrison

51373 Leverkusen, Germany

(54) Bead Polymers with a Narrow Particle Size Distribution

(57) Bead polymers with an average particle size of greater than 10 μm and less than or equal to 50 μm and a particle size distribution, expressed by the ratio of the 90% value (\varnothing (90)) and the 10% value (\varnothing (10)) of the volume distribution, of less than 2.0, composed of

a) 50 to 97.5 wt% of at least one monomer of formula (I)

[formula I]

where

R₁ denotes hydrogen or methyl and

R₂ denotes phenyl or -COOCH₃,

b) 2 to 49.5 wt% of at least one monomer of formula (II)

[formula II]

where

R₃ denotes hydrogen or methyl and

R₄ denotes a radical with 2 to 20 carbon atoms,

c) 0.5 to 40 wt% of a monomer of formula (III)

[formula III]

where

R₅ denotes hydrogen or methyl,

R₆ stands for a divalent radical with 2 to 8 carbon atoms,

R₇ denotes an alkyl group with 1 to 4 carbon atoms and

X stands for a hydrolyzable group,

each based on the total quantity of bead polymer.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Description

[0001] This invention relates to crosslinked bead polymers with an average particle size of greater than 10 μm and less than or equal to 50 μm and with a narrow particle size distribution, a process for synthesis of same, their use for production of flat substrates, said flat substrates and their use as a recording material for ink jet printing.

[0002] Spherical polymers with an average particle size of 1 to 50 μm are used in a variety of ways, e.g., as spacers for film materials, as supports for catalysts or biologically active substances, as calibration substances for light scattering measurements or as starting materials for chromatography resins and ion exchangers. In general, polymers with the most uniform possible particle size (referred to below as "monodisperse") are desired for this purpose.

[0003] Recording media for inkjet printing equipped with bead polymers are known from United States Patent 5,714,425 A, for example.

[0004] Homopolymers such as polymethyl methacrylate can be produced as bead polymers with particles sizes of 0.5 to 10 μm by dispersion polymerization. A suitable method is described in European Patent 610 522 A, for example. A solvent in which the monomers used are soluble but the polymer formed from them is insoluble is used in dispersion polymerization. As a rule, dispersion polymerization gives high yields of spherical bead polymers with a narrow particle size distribution. However, it has been found that it is difficult to produce larger particles, in particular particles with a diameter of more than 7.5 μm by dispersion polymerization. Another characteristic is that the particle size distribution becomes much broader with an increase in particle size. European Patent A 610 522 indicates that dispersion polymerization of methyl methacrylate with styrene as a comonomer leads to smaller beads with a much broader particle size distribution than does homopolymerization of methyl methacrylate.

[0005] According to United States Patent 4,614,708 A, spherical copolymers can be produced from methyl methacrylate and other methacrylate esters only down to a particle size of 5 μm by dispersion polymerization.

[0006] European Patent A 417539 and/or United States Patent 5,646,210 A also describe bead polymers, but in this case they have a particle size of less than 10 μm , crosslinked with Si-O-Si groups.

[0007] Bead polymers with a particle size of approximately 10 to 200 μm can be obtained by suspension polymerization. The term "suspension polymerization" is understood to refer to a method in which a monomer or a mixture containing monomer and an initiator that is soluble in the monomer is dispersed in a phase that contains a dispersant in the form of droplets and is essentially non-miscible with the monomer, optionally in mixture with small solid particles, and it is cured by raising the temperature while agitating. Additional details regarding this suspension polymerization

THIS PAGE BLANK (USPTO)

are described, for example, by H. Greens "Polymerization Processes," in Ullmann's *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. A21, 5th edition (B. Elvers, S. Hawkins, G. Schulz, eds.), VCH, Weinheim, 1992, pp. 363-373.

[0008] One disadvantage of suspension polymerization is the broad particle size distribution of the bead polymers produced. This is a great disadvantage in particular when they are used as spacers.

[0009] In addition, bead polymers with a good thermal stability and solvent resistance are desirable for many applications. These properties are of great importance, for example, when the bead polymers are to be applied to a substrate in the form of spacers at an elevated temperature or in the presence of a solvent. Conventional polymethyl methacrylate bead polymers or polystyrene bead polymers fail under these conditions.

[0010] According to the state of the art methods, thermally stable and solvent-resistant bead polymers with an average particle size of greater than 10 to 50 μm and a narrow particle size distribution are not accessible. The object of the present invention was therefore to provide such bead polymers.

[0011] The term "bead polymer" is understood within the scope of the present invention to be a spherical polymer.

[0012] The object of this invention is thus bead polymers with an average particle size of greater than 10 μm and less than or equal to 50 μm and with a particle size distribution, expressed by the ratio of the 90% value (\varnothing (90)) and the 10% value (\varnothing (10)) of the volume distribution of less than 2.0, composed of

- a) 50 to 97.5, preferably 55 to 90, in particular 60 to 85 wt% of at least one monomer of formula (I)

[formula I]

where

R₁ denotes hydrogen or methyl and

R₂ denotes phenyl or -COOCH₃,

- b) 2 to 49.5, preferably 5 to 40, in particular 10 to 30 wt% of at least one monomer of formula (II)

[formula II]

where

R₃ denotes hydrogen or methyl and

R₄ stands for a radical with 2 to 20 carbon atoms and

- c) 0.5 to 40, preferably 1 to 20, especially 2 to 10 wt% of a monomer of formula (III)

[formula III]

where

R₅ denotes hydrogen or methyl,

R₆ stands for a divalent radical with 2 to 8 carbon atoms,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

R₇ denotes an alkyl group with 1 to 4 carbon atoms and

X stands for a hydrolyzable group,

each based on the total quantity of bead polymer.

[0013] To determine the average particle size ($\bar{\phi}$) and the particle size distribution, image analysis is used. The ratio of the 90% value ($\bar{\phi}(90)$) and the 10% value ($\bar{\phi}(10)$) of the volume distribution is formed as a measure of the width of the particle size distribution of the spherical vinyl copolymers produced. A narrow particle size distribution in the sense of this invention denotes $\bar{\phi}(90)/\bar{\phi}(10) \leq 2.0$, preferably $\bar{\phi}(90)/\bar{\phi}(10) \leq 1.5$.

[0014] The 90% value ($\bar{\phi}(90)$) is defined so that 90 vol% of the particles must have a diameter smaller than this value. Accordingly, it can be said of the 10% value ($\bar{\phi}(10)$) that 10 vol% of the particles have a smaller diameter.

[0015] The monomers of formula (I) include methyl methacrylate, methyl acrylate, styrene and α -methylstyrene. Methyl methacrylate and styrene are preferred. The monomers of formula (I) may be used alone or in the form of mixtures.

[0016] In the monomers of formula (II), R₄ preferably denotes an aliphatic radical, in particular branched or unbranched or a cycloaliphatic radical. R₄ may also be interrupted by one or more oxygen atoms. One or more monomers of formula (II) may be used.

[0017] Examples of monomers of formula (II) include: ethyl methacrylate, *n*-propyl methacrylate, isopropyl methacrylate, *n*-butyl methacrylate, isobutyl methacrylate, *n*-hexyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, *n*-octyl methacrylate, *n*-decyl methacrylate, stearyl methacrylate, methoxyethyl methacrylate, methoxybutyl methacrylate, isobornyl methacrylate and triethylene glycol monomethacrylate. Preferred examples include ethyl methacrylate, *n*-propyl methacrylate, isopropyl methacrylate, *n*-butyl methacrylate and isobutyl methacrylate.

[0018] R₆ in formula (III) preferably denotes a C₂ to C₈ alkyl radical which may also be interrupted by one or more oxygen atoms.

[0019] The hydrolyzable group X is a group which forms an OH group with water, releasing HX, where X preferably stands for halogen, in particular chlorine, alkoxy, in particular C₁ to C₄ alkoxy, such as methoxy and ethoxy or carboxylate, in particular acetate.

[0020] Examples of the compounds according to formula (III) include γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane, γ -methacryloxypropyltriethoxysilane, γ -methacryloxypropylmethyldimethoxysilane, γ -methacryloxypropylmethyldiethoxysilane, γ -acryloxypropyltrimethoxysilane, γ -acryloxypropyltriethoxysilane, γ -acryloxypropylmethyldimethoxysilane, γ -acryloxypropylmethyldiethoxysilane.

[0021] The inventive bead polymers have a particle size distribution, expressed by the ratio of the 90% value and the 10% value, of less than or equal to 2.0, in particular less than or equal to 1.5.

[0022] This invention also relates to a method of synthesizing the inventive bead polymers, in which a monomer mixture containing

THIS PAGE BLANK (USPTO)

a) 50 to 97.5 wt%, preferably 55 to 90 wt%, in particular 60 to 85 wt% of at least one monomer of formula (I)

[formula I]

b) 2 to 49.5 wt%, preferably 5 to 40 wt%, in particular 10 to 30 wt% of at least one monomer of formula (II)

[formula II]

c) 0.5 to 40 wt%, preferably 1 to 20 wt%, in particular 2 to 10 wt% of at least one monomer of formula (III)

[formula III]

each based on the total amount of the bead polymer,

where the radicals R_1 through R_7 and X have the meanings given above,

is polymerized by dispersion polymerization using an initiator.

[0023] The method is preferably characterized in that the monomers of formulas I through III are polymerized in an organic or aqueous-organic solvent in the presence of at least one dispersant and an initiator, and in the case when polymerization is performed in an organic solvent, the polymer is then subsequently also mixed with water.

[0024] In the inventive method for synthesizing vinyl copolymers, the aforementioned monomers are preferably polymerized in a solvent using an initiator.

[0025] The solvent preferably consists primarily of non-aqueous solvents such as dioxane, acetone, acetonitrile, dimethylformamide and alcohols. Lower alcohols are preferred, in particular methanol, ethanol, *n*-propanol, isopropanol, *n*-butanol, isobutanol and *tert*-butanol. Mixtures of different solvents, in particular mixtures of different alcohols, are very suitable. Alcohols may contain up to 50 wt% water, preferably up to 25 wt%. When using solvent mixtures, apolar solvents, in particular hydrocarbons such as hexane, heptane and toluene may also be used in amounts of up to 50 wt%.

[0026] The ratio of monomer to solvent is preferably 1:1 to 1:20, in particular 1:3 to 1:10.

[0027] The inventive method is preferably performed in the presence of a high-molecular dispersant.

[0028] Natural and synthetic macromolecular compounds soluble in the solvent used are suitable as the high-molecular dispersants, in particular those with a weight average molecular weight of 5000 to 500,000 g/mol, preferably from 10,000 to 100,000 g/mol. Examples include cellulose derivatives such as methyl cellulose, ethyl cellulose, hydroxypropyl cellulose and polyvinyl acetate, partially saponified polyvinyl acetate, polyvinyl pyrrolidone, copolymers of vinyl pyrrolidone and vinyl acetate as well as copolymers of styrene and maleic anhydride. Polyvinyl pyrrolidone is preferred. The high-molecular dispersant content preferably amounts to 0.1 to 20 wt%, in particular 0.2 to 10 wt%, based on the solvent.

[0029] In addition to the dispersants, ionic and nonionic surfactants may also be used. Suitable surfactants include, for example, sulfosuccinic acid sodium salt, methyltricaprylammonium chloride

THIS PAGE BLANK (USPTO)

or ethoxylated nonylphenols. Ethoxylated nonylphenols with 4 to 20 ethylene oxide units are preferred. The surfactants may be used in amounts of 0.1 to 2 wt%, based on the solvent.

[0030] Initiators suitable for the inventive process are compounds which form free radicals with an increase in temperature. Examples include peroxy compounds such as dibenzoyl peroxide, dilauryl peroxide, bis-(*p*-chlorobenzoyl) peroxide, dicyclohexylperoxy dicarbonate and *tert*-amylperoxy-2-ethylhexane, also azo compounds such as 2,2'-azobis(isobutyronitrile) and 2,2'-azobis(2-methylisobutyronitrile). If the solvent has a water content, then sodium or potassium peroxydisulfate is also suitable as an initiator.

[0031] Aliphatic peroxy esters are also suitable as initiators. Examples include *tert*-butyl peroxyacetate, *tert*-butyl peroxyisobutyrate, *tert*-butyl peroxy-pivalate, *tert*-butyl peroxyoctoate, *tert*-butyl peroxy-2-ethyl hexanoate, *tert*-butyl peroxyneodecanoate, *tert*-amyl peroxy-pivalate, *tert*-amyl peroxyoctoate, *tert*-amylperoxy-2-ethyl hexanoate, *tert*-amyl peroxyneodecanoate, 2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane, 2,5-dipivaloyl-2,5-dimethylhexane, 2,5-bis(2-neodecanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane, di-*tert*-butyl peroxyazelaate and di-*tert*-amyl peroxyazelaate.

[0032] The initiators are generally used in amounts of 0.05 to 6.0 wt%, preferably 0.2 to 4.0 wt%, based on the monomer mixture.

[0033] The polymerization temperature depends in general on the decomposition temperature of the initiator and the boiling point of the solvent and is typically in the range 50 to 150°C, preferably 60 to 120°C. It is advantageous to perform polymerization at the boiling point of the solvent while stirring constantly with a gate agitator. Low stirring speeds are preferably used. In the case of a 4-liter laboratory reactor, the speed of a gate agitator is, for example, 100 to 250 rpm, preferably 100 rpm.

[0034] The polymerization time is generally several hours, e.g., 2 to 30 hours.

[0035] The silane monomer units initially polymerized into the inventive vinyl copolymers are converted in the course of further synthesis so that the hydrolyzable groups are at least partially split off by the hydrolysis reaction and the resulting Si-OH groups are converted by the condensation reaction of the Si-OH group to Si-O-Si bridges.

[0036] After the end of polymerization, the resulting bead polymer can be treated with acidic or alkaline water to induce or complete the crosslinking via Si-OH groups as described above and their condensation to Si-O-Si groups. To do so, acidic or alkaline water may be added to the polymerization batch, and after crosslinking has occurred, the vinyl copolymer may be obtained by filtration or, especially advantageously, by sedimentation with the help of a centrifuge or a decanter and then washed. However, in another process variant, the vinyl copolymer may first be obtained by filtering the polymer, since the vinyl copolymer is precipitated out of the polar non-aqueous polymerization medium over the course of polymerization; in this case, the polymerization medium may be recycled, whereupon the polymer that has been filtered out is treated with acidic or alkaline water for crosslinking in a separate second step.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[0037] Acidic and/or alkaline water here includes aqueous acids or bases, e.g., aqueous hydrochloric acid, sulfuric acid, acetic acid or phosphoric acid, aqueous sodium hydroxide solution or potassium hydroxide solution. The acidic or alkaline water is preferably added to the polymerization batch or to the filtered polymer in an amount such that the polymerization batch and/or the slurry of the filtered polymer in this water has a pH of -1 to 3, preferably 0 to 2 or from 11 to 14, preferably from 12 to 13. In a preferred manner, acid hydrolysis and crosslinking are performed. The amount of acidic or alkaline water is not critical except for the adjustment of the aforementioned pH, because the small amount of water required for at least partial hydrolysis and crosslinking is always available in sufficient quantity. In the variant in which acidic and/or alkaline water is added to the polymerization batch, a ratio of up to 10 wt% acidic or alkaline water based on the polymerization batch has proven successful. The hydrolysis and crosslinking may be performed at a temperature of 0 to 50°C, preferably at room temperature.

[0038] A time of 15 minutes up to several hours is set as the reaction time, depending mainly on the size of the batch.

[0039] When using a polar medium containing water and persulfate as the initiator, the crosslinking reaction is preferably performed *in situ*, so a separate crosslinking step by adding an aqueous acid or a base is not necessary.

[0040] The crosslinking reaction and the degree of crosslinking ultimately obtained can be tracked and monitored by analysis in a simple manner by determining the solubility in a good solvent, e.g., tetrahydrofuran/ethyl acetate or dimethylformamide. The polymers have a gel content of 90%, measured in tetrahydrofuran at 25°C. The shape, size and particle diameter distribution of the bead polymer are not altered in the crosslinking reaction.

[0041] The crosslinked bead polymers obtained according to this invention have a much higher thermal stability and solvent resistance in comparison with the traditional uncrosslinked bead polymers. The thermal stability of the inventive crosslinked bead polymers is characterized in that the shape of the bead polymers remains unchanged even after several hours of heating at 250°C.

[0042] The invention bead polymers are insoluble in solvents such as acetone, tetrahydrofuran, dimethylformamide, methyl ethyl ketone, acetonitrile.

[0043] This invention also relates to the use of the inventive bead polymers for application to a flat substrate.

[0044] Examples of preferred flat substrates include: films of plastic such as polyester, polycarbonate, cellulose ester, polyvinyl acetate, in particular polyethylene terephthalate (PET), preferably those for use for overhead projectors.

[0045] Other suitable substrates include uncoated paper and in particular coated paper based on cellulose or polyethylene.

[0046] The inventive bead polymers are preferably applied to the flat substrate in an amount of 0.01 to 2 g/m², in particular 0.05 to 1 g/m².

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[0047] The polymer may be applied by using a coating composition containing a binder and containing the bead polymers according to this invention. Suitable binders include polymer latexes, e.g., styrene, butadiene latexes or acrylate latexes. Especially suitable binders include hydrophilic binders such as gelatin, polyvinyl alcohol, polyvinyl pyrrolidone and cellulose ester. If desired, the applied coating can be cured by a follow-up treatment. Formaldehyde and glutardialdehyde are especially suitable for hardening gelatin layers; coatings of polyvinyl alcohol can be hardened with the help of diisocyanates. The amount of binder may be 1 to 50 g/m², preferably 5 to 30 gm² [sic; g/m²], for example.

[0048] The coating composition is preferably applied from an aqueous solution or dispersion with subsequent drying. Suitable coating techniques include all the known coating methods, in particular casting, doctor application, spraying and dipping.

[0049] This invention also relates to flat substrates having the inventive bead polymers on their surface.

[0050] The inventive flat substrates, in particular plastic films and coated papers, have an especially high wipefastness of the images produced, in particular when used as a recording material in ink jet printing.

[0051] This invention also relates to the use of the inventive flat substrates as a recording material for ink jet printing.

Examples

Examples 1 through 5

[0052] In a 4-liter reactor equipped with a gate agitator, 2400 g methanol, 180 g polyvinyl pyrrolidone (PVP) and 300 g monomer mixture consisting of methyl methacrylate, a monomer of formula II (Table 1) and a monomer of formula III (trimethoxysilylpropyloxy methacrylate) was added to a homogenous solution. Under nitrogen, this solution was heated to 55°C within an hour at an agitator speed of 100 rpm and mixed with 3 g 2,2'-azobis(isobutyronitrile) dissolved in 117 g methanol. The polymerization mixture was agitated for 20 hours more at 55°C and 100 rpm. Then the finished polymer dispersion was cooled to room temperature and within 30 minutes, 200 g 1N HCl was added by drops. The acidic reaction mixture was agitated for three hours at room temperature and the bead polymer was isolated by sedimentation. The bead polymers were washed with methanol and water and dried in a drying cabinet at 70°C.

[0053] The particle sizes of the resulting bead polymers are listed in Table 1. The insoluble fraction of the bead polymers was determined as follows.

[0054] A 2 g portion of the respective crosslinked bead polymer that had already been washed with ethanol and/or methanol and water and dried was mixed with 10 mL THF and agitated for 10 hours

THIS PAGE BLANK (USPTO)

at room temperature. Then the polymer was filtered out and weighed again. The insoluble fraction was obtained from the ratio of the recovered polymer to the starting polymer.

[0055] Bead polymers with a high insoluble fraction are highly crosslinked. They have thermal stability and are resistant to solvents.

Table 1.

Crosslinked methyl methacrylate copolymers as examples						
Example	1	2	3	4	5	6
Monomer I	MMA	MMA	MMA	MMA	MMA	MMA
Monomer I (g)	210	165	240	260	216	250
Monomer II	EtMA	<i>n</i> -BuMA	<i>n</i> -BuMA	<i>n</i> -BuMA	EtMA	EtHexMA
Monomer II (g)	90	120	60	40	90	30
Monomer III	Si A174	Si A174	Si A174	Si A174	Si A174	Si A174
Monomer III (g)	15	15	15	15	9	20
\varnothing (μm)	21.62	41.90	28.71	16.29	16.21	16.01
$\varnothing_{(10)}$ (μm)	18.20	31.73	21.84	14.40	14.20	13.40
$\varnothing_{(90)}$ (μm)	27.26	60.29	35.28	17.56	19.37	16.75
$\varnothing_{(90)}/\varnothing_{(10)}$	1.40	1.9	1.6	1.21	1.36	1.25
Insoluble fraction (%)	96.7	97.3	95.3	88	93	94

MMA = methyl methacrylate

EtMA = ethyl methacrylate

n-BuMA = *n*-butyl methacrylate

Si A174 = trimethoxysilylpropyloxy methacrylate

EtHexMA = ethylhexyl methacrylate

Examples 6 through 7

[0056] The polymerization, crosslinking and work-up were performed in the same way as in Examples 1 through 5. In a 4-liter reactor equipped with a gate agitator, 2500 g ethanol, 54 g polyvinyl pyrrolidone (PVP) and 300 g of a monomer mixture consisting of styrene, a monomer of formula II (Table 1) and a monomer of formula III (trimethoxysilylpropyloxy methacrylate) was combined with a homogenous solution. Under nitrogen, this solution was heated to 70°C within one hour at an agitator speed of 100 rpm and mixed with 3.75 g 2,2'-azobis(isobutyronitrile) dissolved in 75 g methanol. The polymerization mixture was agitated for 15 hours more at 70°C and 100 rpm. Then the finished polymer dispersion was cooled to room temperature and within 30 minutes, 200 g 1N HCl was added by drops. The acidic reaction mixture was agitated for three hours at room temperature and the bead polymer was isolated by sedimentation. The bead polymers were washed with ethanol and water and dried at 70°C in a drying cabinet.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[0057] Table 2 lists the starting monomer mixture and the particle sizes of the bead polymers. The insoluble fraction of the bead polymers was determined according to the procedure described in Examples 1 through 5.

Table 2. Crosslinked styrene copolymer.

Example	Monomer I	Monomer I (g)	Monomer II	Monomer II (g)	Monomer III	Monomer III (g)	$\bar{\phi}$ (μm)	$\bar{\phi}_{(10)}$ (μm)	$\bar{\phi}_{(90)}$ (μm)	$\bar{\phi}_{(90)}/\bar{\phi}_{(10)}$	Insoluble fraction (%)
7)	Styrene	247.5	EtMA	37.5	Si A174	15	12.01	11.06	12.86	1.16	90
8)	Styrene	247.5	BuMA	37.5	Si A174	15	14.02	11.39	17.15	1.5	91.3

EtMA = ethyl methacrylate; *n*-BuMA = *n*-butyl methacrylate;
StMA = stearyl methacrylate; Si A174 = trimethoxysilylpropyloxy methacrylate

Patent Claims

1. Bead polymers with an average particle size of greater than 10 μm and less than or equal to 50 μm and a particle size distribution, expressed by the ratio of the 90% value ($\bar{\phi}_{(90)}$) and the 10% value ($\bar{\phi}_{(10)}$) of the volume distribution, of less than 2.0, composed of
 - a) 50 to 97.5 wt%, preferably 55 to 90 wt% of at least one monomer of formula (I)
[formula I]
where
R₁ denotes hydrogen or methyl and
R₂ denotes phenyl or -COOCH₃,
 - b) 2 to 49.5 wt%, preferably 5 to 40 wt% of at least one monomer of formula (II)
[formula II]
where
R₃ denotes hydrogen or methyl and
R₄ stands for a radical with 2 to 20 carbon atoms and
 - c) 0.5 to 40 wt%, preferably 1 to 20 wt% of a monomer of formula (III)
[formula III]
where
R₅ denotes hydrogen or methyl,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

R₆ stands for a divalent radical with 2 to 8 carbon atoms,
 R₇ denotes an alkyl group with 1 to 4 carbon atoms and
 X stands for a hydrolyzable group,

each based on the total amount of bead polymer.

2. Bead polymers according to Claim 1, characterized in that the monomers of formula (I) may be methyl methacrylate, methyl acrylate, styrene and α -methylstyrene.
3. Bead polymers according to Claim 1, characterized in that the monomers of formula (II) may be ethyl methacrylate, *n*-propyl methacrylate, isopropyl methacrylate, *n*-butyl methacrylate, isobutyl methacrylate, *n*-hexyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, *n*-octyl methacrylate, *n*-decyl methacrylate, stearyl methacrylate, methoxyethyl methacrylate, methoxybutyl methacrylate, isobornyl methacrylate and triethylene glycol monomethacrylate; preferred monomers include ethyl methacrylate, *n*-propyl methacrylate, isopropyl methacrylate, *n*-butyl methacrylate and isobutyl methacrylate.
4. Bead polymers according to Claim 1, characterized in that the monomers of formula (III) include γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane, γ -methacryloxypropyltriethoxysilane, γ -methacryloxypropylmethyldimethoxysilane, γ -methacryloxypropylmethyldiethoxysilane, γ -acryloxypropyltrimethoxysilane, γ -acryloxypropyltriethoxysilane, γ -acryloxypropylmethyldimethoxysilane, γ -acryloxypropylmethyldiethoxysilane.
5. Method for synthesis of the bead polymers according to Claim 1, characterized in that a monomer mixture containing
 - a) 50 to 97.5 wt%, preferably 55 to 90 wt% of at least one monomer of formula (I)
[formula I]
 - b) 2 to 49.5 wt%, preferably 5 to 40 wt% of at least one monomer of formula (II)
[formula II]
 and
 - c) 0.5 to 40 wt%, preferably 1 to 20 wt% of at least one monomer of formula (III)
[formula III]

each based on the total amount of vinyl copolymer,
 where the R₁ through R₇ radicals and X have the meanings given in Claim 1,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

is polymerized by dispersion polymerization using an initiator.

6. Use of the bead polymers according to Claim 1 for application to a flat substrate.
7. Flat substrate having bead polymers according to Claim 1 on its surface.
8. Use of the flat substrate according to Claim 7 as a recording material for ink jet printing.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



European
Patent Office

EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number
EP 00 10 3464

RELEVANT DOCUMENTS			
Category	Name of document with indication, if necessary, of significant parts	Concerns claim	Classification of the application (Intl. Cl. ⁷)
D, A	EP 0 417 539 A (BAYER) March 20, 1991 (3/20/1991)		C08F220/12 G03C1/95
D, A	EP 0 698 625 A (AGFA-GEVAERT) February 28, 1996 (2/28/1996)		
A	DE 197 57 494 A (BASF) July 23, 1998 (7/23/1998)		
The present search report was prepared for all patent claims			Searched technical areas (Intl. Cl. ⁷) C08F
Search location THE HAGUE		Concluding date of search June 27, 2000	Examiner Cauwenberg, C.
<p>CATEGORIES OF CITED DOCUMENTS:</p> <p>X: Of special significance considered alone.</p> <p>Y: Of special significance in conjunction with another publication of the same category.</p> <p>A: Technological background.</p> <p>O: Unwritten disclosure.</p> <p>P: Intermediate literature.</p> <p>T: Theories or principles underlying the invention.</p> <p>E: Older patent document, but which was only published after the filing date.</p> <p>D: Document cited in the application.</p> <p>L: Document cited for other reasons.</p> <p>&: Member of the same patent family, corresponding document</p>			

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**ADDENDUM TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT
CONCERNING EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.**

EP 00 10 3464

The members of the patent families or the patent documents listed in the aforementioned European Search Report are stated in this addendum.

Information concerning family members corresponds to the status of the file of the European Patent Office on
These data are for information only and incur no liability.

June 27, 2000

Patent documents cited in the Search Report	Date of publication	Member(s) of patent family	Date of publication
EP 417539 A	March 20, 1991	DE 3930141 A	3/21/1991
		DE 59009740 D	11/9/1995
		JP 2986189 B	12/6/1999
		JP 3106914 A	5/7/1991
		US 5045395 A	9/3/1991
EP 698625 A	February 28, 1996	DE 69414705 D	12/24/1998
		DE 69414705 T	6/10/1999
		JP 8067727 A	3/12/1996
		US 5646210 A	7/8/1997
		US 5716771 A	2/10/1998
		US 5882783 A	3/16/1999
DE 19757494 A	July 23, 1998	NONE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)